

УДК 661.8, 678.02

И. Г. Крутько, А. В. Кипря (ДонНТУ), А. С. Комаров (ЗАО «Донсталь»)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ГОЛОВНОЙ ФРАКЦИИ СЫРОГО БЕНЗОЛА РАСТВОРОМ АММИАКА. СОСТАВ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОЙ И ВОДНОЙ ФАЗ

Исследован состав и свойства продуктов, получаемых при обработке головной фракции сырого бензола водным раствором аммиака. Рассмотрен химизм процесса, исследовано влияние температуры на состав продуктов реакции в органической и водной фазах.

Ключевые слова: головная фракция сырого бензола, сероуглерод, аммиак, автоклав.

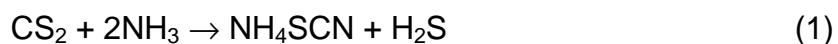
Сырой бензол, получаемый в процессе коксования каменных углей, подвергается дальнейшей переработке для получения чистых продуктов. Схема переработки включает стадию предварительной ректификации, обеспечивающую отделение низкокипящих и высококипящих сернистых и непредельных соединений. Получаемая при этом смесь низкокипящих компонентов называется головной, или сероуглеродной фракцией. Выход головной фракции составляет 2,0–3,5%. На предприятиях, перерабатывающих бензол, полученный из сернистых донецких углей, головная фракция содержит, %: 20–35 сероуглерода, 15–35 циклопентадиена, 20–50 бензола, 2–5 дициклопентадиена, до 10 непредельных (олефины C_5H_{10}) и до 4,0 насыщенных соединений (циклопентан и гомологи, пентан, гептан).

Сероуглерод и циклопентадиен обладают близкими температурами кипения (42,5 и 46,5°C соответственно) поэтому их практически невозможно разделить только ректификацией [1, 2].

Для переработки головной фракции промышленное применение нашел метод термической полимеризации. Такой способ переработки головной фракции сырого бензола требует громоздкого оборудования, больших затрат времени и энергии, пожаро- и взрывоопасен. Процесс сопровождается большими (до 30%) потерями сероуглерода, бензола, циклопентадиена, сырьем для получения которых является в данном случае каменный уголь — невозобновляемый сырьевой ресурс [3]. Упомянутые вещества являются весьма токсичными, попадая в атмосферу, они наносят вред окружающей среде.

Использование водного раствора аммиака в качестве химического реагента для извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола позволит устранить приведенные выше недостатки, характерные для метода термической полимеризации [3].

Взаимодействие головной фракции с водным раствором аммиака целесообразно проводить в автоклаве, т.к. повышение давления благоприятно влияет на реакцию:



Кроме того, для связывания выделяющегося сероводорода требуется избыток аммиака:



Суммарное уравнение реакции при избытке аммиака:



Определение состава и свойств продуктов, полученных при контакте аммиака и головной фракции сырого бензола, необходимо для дальнейшей разработки способов их переработки. Поэтому в лабораторных условиях провели экспериментальные исследования, в которых использовали:

– головную фракцию сырого бензола состава, %: CS_2 — 32,9; циклопентадиен — 0,9; дициклопентадиен — 33,1; бензол — 25,6; легкие компоненты (непредельные, алканы, циклоалканы) — 7,5.

– водный раствор 25%-го аммиака.

Мольное соотношение $\text{NH}_3:\text{CS}_2 = 5:1$. Время контакта 3 часа. Температуру изменяли в интервале 85–160°C.

Несмотря на то, что аммиак и сероуглерод находятся в разных фазах (водной и органической), реакция их взаимодействия является гомогенной поскольку при $t = 85\text{--}160^\circ\text{C}$ протекает в газовой фазе.

Однако после охлаждения полученной реакционной смеси продукты реакции распределяются между двумя фазами: водной и органической.

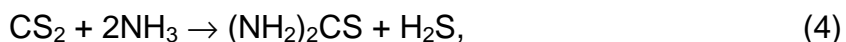
При взаимодействии аммиака с сероуглеродом можно получить роданид аммония, тиомочевину, дитиокарбаминат аммония, сульфид аммония [3]. Эти вещества, в основном, концентрируются в водной фазе. Состав водной фазы в зависимости от температуры представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав водной фазы

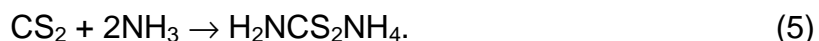
| № п/п | t, °C | Содержание, % | | | | Степень превращения CS_2 в NH_4SCN , % |
|-------|-------|-----------------|-------------------|---|-------------------|---|
| | | Роданид аммония | | Сернистые соединения в пересчете на сульфид аммония | | |
| | | расчетное | экспериментальное | расчетное | экспериментальное | |
| 1 | 85 | 13,8 | 9,3 | 12,3 | 16,9 | 67,4 |
| 2 | 100 | 16,1 | 11,3 | 14,3 | 18,0 | 70,2 |
| 3 | 115 | 17,6 | 14,9 | 15,6 | 19,4 | 84,7 |
| 4 | 160 | 18,3 | 14,8 | 16,3 | 11,9 | 80,9 |

Анализ состава водной фазы показал, что экспериментально найденное значение содержания роданида аммония меньше рассчитанного по реакции (3). Причем повышение температуры с 85 до 115°C способствует протеканию этой реакции, что подтверждается возрастанием степени превращения сероуглерода в роданид аммония с 67,4 до 84,7%.

Неполное превращение сероуглерода при контакте с аммиаком в роданид свидетельствует о том, что часть сероуглерода взаимодействует с аммиаком с образованием либо тиомочевины по реакции



либо дитиокарбамината аммония



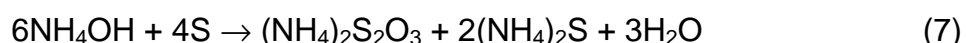
Снижение степени превращения сероуглерода в роданид аммония при 160°C связано скорее всего с омылением последнего по реакции:



или с изомеризацией его в тиомочевину.

Содержание сернистых соединений в водной фазе в пересчете на сульфид аммония при температуре 85–115°C превышает расчетное значение (табл.1), что можно объяснить присутствием в растворе других сернистых соединений (тиомочевины, дитиокарбамината аммония и др.).

Не исключено, что заниженные результаты получены вследствие изменения состава водной фазы при хранении, поскольку сульфид аммония является неустойчивым соединением и на воздухе окисляется, образуя полисульфиды. Одновременно может образовываться тиосульфат аммония по реакции:



Резкое снижение концентрации сульфида аммония при $t = 160^\circ\text{C}$ может быть результатом изменения механизма протекающих реакций, что требует дополнительного изучения.

Состав органической фазы определяли хроматографическим методом. Результаты приведены в таблице 2.

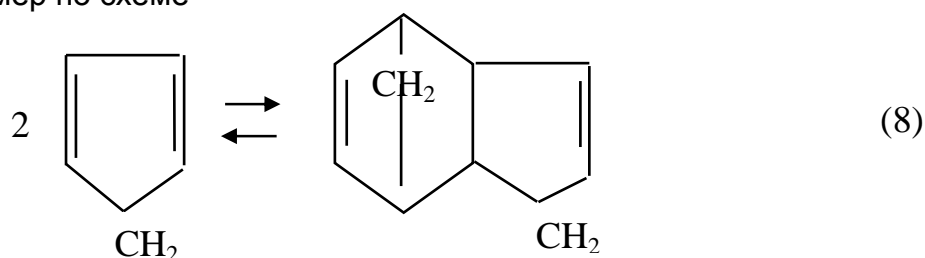
Таблица 2. Состав органической фазы

| № опыта | $t, ^\circ\text{C}$ | Содержание, % | | | | | | | | | |
|---------|---------------------|---------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | | CS_2 | Бензол | | ЦП | | ДЦП | | легкие | | Общее |
| | | | расч. | эксп. | расч. | эксп. | расч. | эксп. | расч. | эксп. | |
| 1 | 85 | 10,6 | 34,1 | 33,5 | 1,20 | 0,04 | 44,0 | 43,8 | 10,1 | 6,2 | 94,14 |
| 2 | 100 | 5,8 | 36,0 | 36,4 | 1,27 | 0,07 | 46,6 | 45,6 | 10,3 | 6,9 | 94,77 |
| 3 | 115 | 2,1 | 37,4 | 36,8 | 1,31 | 0,07 | 48,4 | 46,6 | 10,8 | 7,3 | 92,87 |
| 4 | 160 | 0 | 38,2 | 44,2 | 1,34 | 0,44 | 49,3 | 19,4 | 11,3 | 6,7 | 70,74 |

Органическая фаза после извлечения сероуглерода представляет собой смесь бензола, дициклопентадиена (ДЦП), легких компонентов (непредельные и насыщенные), циклопентадиена (ЦП) и непрореагировавшего сероуглерода. Плотность $0,880 \text{ г/см}^3$.

Концентрация бензола при отсутствии потерь должна увеличиваться пропорционально количеству извлеченного сероуглерода, так как в условиях опытов бензол не участвует в химических превращениях. Это согласуется с экспериментальными значениями для температур 85–115°C (табл.2). По-другому ведут себя циклопентадиен и дициклопентадиен.

Циклопентадиен — циклический диен — вследствие сопряженных двойных связей обладает высокой реакционной способностью. Циклопентадиен самопроизвольно переходит в димерную форму, которую легко можно перевести в мономер по схеме



Состав равновесной смеси циклопентадиен – дициклопентадиен сильно зависит от температуры. С повышением температуры до 100°C скорость димеризации циклопентадиена резко возрастает. Процесс может не останавливаться на стадии образования димера по реакции (8), а идти дальше при температуре выше 100°C [1]:

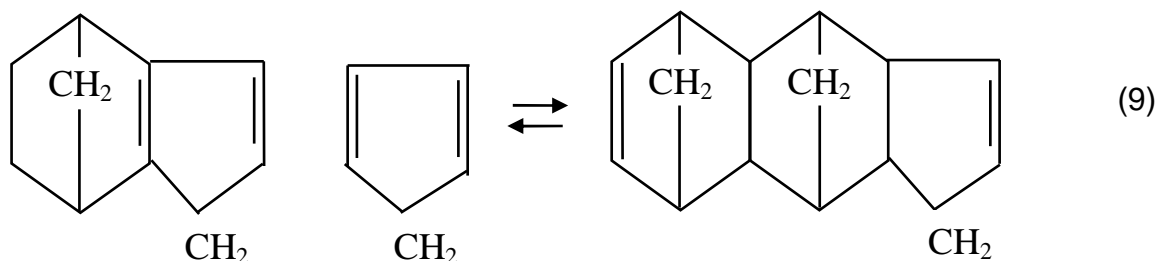


Таблица 3. Зависимость содержания циклопентадиена и дициклопентадиена от температуры

| № опыта | t, °C | Содержание ЦП+ДЦП, % | | Степень полимеризации ЦП, % | Обнаруженное количество ЦП+ДЦП по отношению к исходному количеству, % |
|---------|-------|----------------------|-------|-----------------------------|---|
| | | расч. | эксп. | | |
| 1 | 85 | 45,2 | 43,84 | 96,7 | 97,0 |
| 2 | 100 | 47,87 | 45,67 | 94,5 | 95,4 |
| 3 | 115 | 49,71 | 46,67 | 94,6 | 93,9 |
| 4 | 160 | 50,64 | 19,84 | 67,2 | 39,2 |

Как можно видеть из табл.3 степень димеризации циклопентадиена при повышении температуры с 85 до 160°C понижается с 96,7 до 67,2%, что свидетельствует об интенсификации обратной реакции деполимеризации дициклопентадиена в мономер (реакция 8). Одновременно в интервале температур 85–115°C наблюдается уменьшение содержания суммы циклопентадиена и дициклопентадиена с 97,0 до 93,9%, а при $t = 160^\circ\text{C}$ обнаруженное количество циклопентадиена и дициклопентадиена падает до 39,2%. Объяснить это можно протеканием в автоклаве процессов более глубокой полимеризации циклопентадиена и дициклопентадиена по реакции 9 в тример, тетрамер, а также образованием полимерных продуктов диенового синтеза циклопентадиена с олефинами. Косвенным подтверждением этого может служить уменьшение количества легких компонентов (табл.2) в органической фазе.

Таким образом, исследование состава водной и органической фаз, полученных в результате взаимодействия водного раствора аммиака с головной фракцией, показало, что в данной системе протекают сложные физико-химические процессы. Характер и направление этих процессов зависят в значительной мере от температуры. Это обстоятельство следует учитывать при оптимизации технологических параметров извлечения сероуглерода из головной фракции.

Литература

1. Коляндр Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола / Коляндр Л.Я. — М.: Металлургия, 1976. — 192 с.
2. Коляндр Л.Я. Переработка сырого бензола / Коляндр Л.Я. — Харьков: Металлургиздат, 1960. — 320 с.

3. Крутько И.Г. Физико-химические основы извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола химическим методом / И.Г. Крутько, А.В. Кипря, В.А. Колбаса, А.С. Комаров, К.А. Сацюк // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вип. 14 (162). — С. 85–90.

© Крутько И.Г., Кипря А.В., Комаров А.С., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.

УДК 666.546.714

Ю. С. Прилипко (ДонНТУ)

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ УСЛОВИЯМИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАНГАНИТОПЕРОВСКИТОВ

Рассмотрены некоторые технологические особенности получения магниторезистивных материалов. Показано их влияние на свойства манганитов.

Ключевые слова: твердофазный синтез, совместное осаждение, распылительный гидролиз, редкоземельные манганитоперовскиты, магниторезистивные свойства, дисперсность.

В последнее время повышенный интерес уделяется изучению металлооксидных твердых растворов редкоземельных манганитов состава $A_xV_{1-x}MnO_3$ (А — редкоземельный металл, В — щелочно-земельный металл), обладающих колоссальным магниторезистивным (MR) эффектом. Высокая чувствительность удельного сопротивления к магнитному полю, и наличие большого числа сосуществующих фазовых состояний делает их привлекательным объектом исследований в направлении использования указанных функциональных свойств в высокочувствительных сенсорах магнитного поля или тока [1–3].

Однако многочисленные исследования редкоземельных манганитов касаются, в основном, изучению широкого спектра физических свойств, а технологии изготовления порошковых материалов практически не уделяется внимания, хотя она является неотъемлемой частью создания эффективных материалов и играет исключительную роль в формировании разнообразных структурно-чувствительных свойств.

Для получения экспериментальных партий редкоземельных манганитов и проведения их сравнительного анализа использовали метод твердофазного взаимодействия оксидов и карбонатов (керамическая технология), а также некоторые методы растворной химии — совместное осаждение и распылительный гидролиз. Принципиальное различие перечисленных технологий заключается в способе приготовления смеси исходных компонентов (шихты), а завершающий этап одинаков — гомогенизирующий синтез методами порошковой металлургии.

На первом этапе исследований при поиске оптимальных составов манганитов наиболее широко использовалась керамическая технология из-за своей относительной простоты и универсальности. Для её реализации